



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 48 481.3

Anmeldetag: 17. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Wacker Siltronic AG, Burghausen/DE

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zur nasschemischen
Behandlung von Silicium

IPC: C 23 F, H 01 L

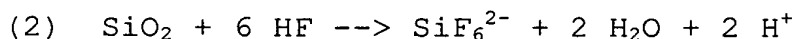
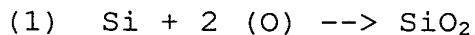
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Verfahren und Vorrichtung zur nasschemischen Behandlung von Silicium

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur nasschemischen Behandlung von Silicium mit einer Ätzflüssigkeit, die Wasser, Salpetersäure und Flusssäure enthält.

Ein gebräuchliches Verfahren zur nasschemischen Behandlung von Siliciumscheiben ist das Ätzen in einem sauren Medium. Das Ätzen von Silicium im sauren Medium erfolgt in einer zweistufigen Reaktion:



Im ersten Schritt wird Silicium durch ein Oxidationsmittel zu Siliciumdioxid oxidiert, welches schließlich im zweiten Schritt durch Flusssäure aufgelöst wird. Um diese Reaktion zu erzielen, wird im Allgemeinen eine Ätzflüssigkeit eingesetzt, die Salpetersäure (als Oxidationsmittel) und Flusssäure enthält. Zusätze wie Essigsäure (CH_3COOH) und/oder Phosphorsäure (H_3PO_4) oder Tenside sind an der Reaktion nicht beteiligt, verändern aber die Reaktionsgeschwindigkeit und die Rauigkeit der geätzten Siliciumscheibe und werden deshalb oft beigemischt.

Aufgrund des bei der Reaktion entstehenden Wassers (H_2O) und des Verbrauchs an Chemikalien verändern sich die Reaktionsgeschwindigkeit (d. h. die Ätzrate) und die Oberflächenrauigkeit der geätzten Siliciumscheibe. Beispielsweise erhöht die Gegenwart von Wasser die Rauigkeit der geätzten Siliciumscheibe. Durch stöchiometrisches Nachdosieren der verbrauchten Chemikalien (dabei wird in etwa so viel nachdosiert, wie durch die chemischen Reaktionen verbraucht wurde) kann zwar die Reaktionsgeschwindigkeit konstant gehalten werden, nicht jedoch die Rauigkeit. Dies liegt daran, dass trotz Nachdosierens der Wassergehalt der Flüssigkeit mit steigender Menge an aufgelöstem Silicium immer weiter zunimmt.

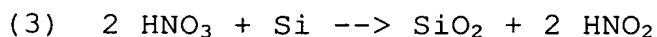
Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wird entweder

- 1) die Ätzflüssigkeit nach einer bestimmten Menge an behandeltem Silicium, beispielsweise einer bestimmten Anzahl behandelter Siliciumscheiben, verworfen und durch frische Ätzflüssigkeit ersetzt oder
- 2) mehr als stöchiometrisch notwendig Salpetersäure und Flusssäure nachdosiert, um den Wassergehalt auf einem vorgegebenen Niveau zu halten.

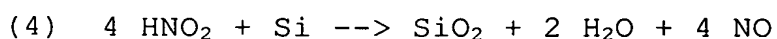
Variante 2) hat den Vorteil, dass dabei die Rauigkeit der behandelten Siliciumscheiben konstant gehalten werden kann, sie bedingt aber gleichzeitig einen deutlich gesteigerten Chemikalienverbrauch. Außerdem ist auch bei diesem Verfahren, beispielsweise nach Wartungsarbeiten, von Zeit zu Zeit ein Neuanstrich (mit frischer Ätzflüssigkeit) notwendig, so dass Schwankungen in der Rauigkeit der behandelten Siliciumscheiben nicht gänzlich vermieden werden können.

Bei Variante 1) sind Rauigkeitsunterschiede in bestimmten Grenzen unvermeidlich, wobei die Rauigkeitswerte in der Regel unter den bei Variante 2) erzeugten Rauigkeiten liegen. Vorteile sind der geringere Chemikalienbedarf und deutlich geringere Chemikalienentsorgungskosten.

Bei Variante 1) muss in regelmäßigen Abständen die verbrauchte Ätzflüssigkeit durch frische Ätzflüssigkeit ersetzt werden. Beim Ätzen mit frischer Ätzflüssigkeit findet die Oxidation des Halbleitermaterials nach Reaktionsgleichung (1) ausschließlich durch die eingesetzte Salpetersäure (HNO_3) statt:



Bei darauffolgenden Ätzfahrten wirkt jedoch die gebildete salpetrige Säure (HNO_2) ebenfalls als Oxidationsmittel, wobei salpetrige Säure stärker oxidierend wirkt als Salpetersäure:



Die Ätzraten und somit auch die durch das Ätzen erzeugte Geometrie der Siliciumscheiben sind deshalb bei der ersten Ätzfahrt unterschiedlich zu den darauffolgenden Fahrten. Dies ist ein gravierender Nachteil von Variante 1).

5

Dieser Nachteil kann vermieden werden, wenn die Ätzflüssigkeit, die Salpetersäure und Flusssäure enthält, vor dem ersten Einsatz durch Zugabe von Silicium, beispielsweise von Siliciumabfällen, aktiviert wird, wobei nach den Reaktionsgleichungen (3) und (4) Stickstoffoxide (NO_x) und salpetrige Säure (HNO_2) entstehen. Ein derartiges Verfahren ist in US 5,843,322 beschrieben. Dieses Verfahren hat jedoch verschiedene Nachteile: Beispielsweise wird bereits bei der Aktivierung Säure verbraucht und Wasser erzeugt. Daneben ist, insbesondere wenn Siliciumabfälle mit nicht genau definierter Oberfläche eingesetzt werden (bei Siliciumbruch oder bei mehrmaliger Verwendung von Siliciumscheiben), die abreagierende Menge an Silicium und daher der Grad der Aktivierung schlecht dosierbar.

10

15

Es stellte sich daher die Aufgabe, eine Ätzflüssigkeit zur nasschemischen Behandlung von Silicium, die Salpetersäure und Flusssäure enthält, zu aktivieren, ohne zur Aktivierung Silicium zuzugeben.

20

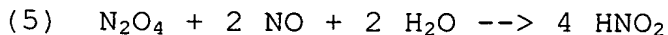
Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur nasschemischen Behandlung von Silicium mit einer Ätzflüssigkeit, die Wasser, Salpetersäure und Flusssäure enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Ätzflüssigkeit vor ihrem ersten Einsatz zur nasschemischen Behandlung von Silicium durch Einleitung von Stickstoffoxid (NO_x) in die Ätzflüssigkeit aktiviert wird.

30

Erfindungsgemäß wird eine frische Ätzflüssigkeit nach ihrer Herstellung und vor ihrem ersten Einsatz zur nasschemischen Behandlung von Silicium durch Einleiten von Stickstoffoxid in die Ätzflüssigkeit aktiviert. Vorzugsweise kommen dabei Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2), Distickstofftetroxid (N_2O_4) oder Mischungen davon zum Einsatz. Besonders bevorzugt ist Stickstoffdioxid, da Stickstoff in dieser Verbindung in der

35

höchsten Oxidationsstufe auftritt und gegenüber Silicium am stärksten oxidierend wirkt. Beim Einleiten in die Ätzflüssigkeit bildet das Stickstoffoxid mit dem in der Ätzflüssigkeit vorhandenen Wasser salpetrige Säure, beispielsweise gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Damit ist die frische Ätzflüssigkeit bereits vor ihrem ersten Einsatz aktiviert, ohne dass Silicium zugegeben werden musste. Die oben genannten Nachteile werden somit vermieden. Durch die Aktivierung wird nicht bereits ein Teil der Ätzlösung verbraucht. Zudem entsteht kein Reaktionswasser, sodass der Wasseranteil der Ätzlösung durch die Aktivierung nicht verändert wird. Die Ätzraten und damit die Geometrie der nasschemisch behandelten Siliciumscheiben sind bereits ab der ersten mit einer frischen, aktivierten Ätzflüssigkeit durchgeführten nasschemischen Behandlung von Silicium konstant.

Zur Dosierung des Stickstoffoxids wird beispielsweise ein Durchflusszähler verwendet. Auf eine Dosiereinrichtung kann verzichtet werden, wenn das Stickstoffoxid (NO_x) bis zur Sättigung der Ätzflüssigkeit eingeleitet wird, was bevorzugt ist. Da unter gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen sowie bei gegebener Zusammensetzung der frischen Ätzflüssigkeit die Sättigung bei einer genau definierten Konzentration erreicht ist, ist dies die einfachste Möglichkeit, exakt reproduzierbare Konzentrationen einzustellen. Daher wird vorzugsweise darauf geachtet, dass Temperatur und Zusammensetzung der zu aktivieren- den Ätzmischungen stets gleich sind. Der Druck ist in der Regel der Atmosphärendruck, der für diesen Zweck in erster Näherung als konstant zu betrachten ist.

Das Stickstoffoxid wird, beispielsweise im Fall von Stickstoffmonoxid (NO) oder Stickstoffdioxid (NO_2), in gasförmigem Zustand eingeleitet; im Fall von Distickstofftetroxid (N_2O_4) in flüssigem Zustand. Gasförmige Stickstoffoxide in Gasflaschen sind kommerziell erhältlich.

Besonders bevorzugt ist es jedoch, die Stickstoffoxide zur Aktivierung frischer Ätzmischungen einzusetzen, die ohnehin bei der nasschemischen Behandlung von Silicium mit derartigen Ätzmischungen entstehen. Dabei werden die in der laufenden Produktion entstehenden Stickstoffoxide zur Aktivierung frischer Ätzmischungen eingesetzt, sodass auf die Einleitung aus Gasflaschen verzichtet werden kann.

Vorzugsweise wird daher das zur Aktivierung eingesetzte Stickstoffoxid (NO_x) während einer nasschemischen Behandlung von Silicium mit einer Ätzflüssigkeit in einem ersten Behälter 1 erzeugt, wobei die Ätzflüssigkeit Wasser, Salpetersäure und Flusssäure enthält, und wobei das entstehende Stickstoffoxid (NO_x) aus dem ersten Behälter abgeführt und in einen zweiten Behälter 2 mit frischer Ätzflüssigkeit 5, ebenfalls enthaltend Wasser, Salpetersäure und Flusssäure, eingeleitet wird, um die frische Ätzflüssigkeit zu aktivieren.

Die Erfindung bezieht sich daher ebenfalls auf eine Vorrichtung, umfassend

a) einen ersten Behälter 1, in dem Silicium mit Hilfe einer Ätzflüssigkeit 4, die Wasser, Salpetersäure und Flusssäure enthält, nasschemisch behandelt wird,

b) einen zweiten Behälter 2, in dem frische Ätzflüssigkeit 5 bereitgehalten wird, und

c) eine Verbindungsleitung 8 zwischen dem ersten und dem zweiten Behälter, durch die bei der nasschemischen Behandlung im ersten Behälter entstehende Stickstoffoxide (NO_x) zum zweiten

Behälter geleitet werden.

Im Rahmen dieser bevorzugten Ausführungsform werden die während der nasschemischen Behandlung gebildeten Stickstoffoxide (NO_x) vollständig oder teilweise aus dem ersten Behälter, in dem die nasschemische Behandlung stattfindet, abgeleitet, vorzugsweise abgesaugt, und in die in einem zweiten Behälter befindliche frische Ätzflüssigkeit geleitet. Dabei bilden die Stickstoffoxide mit dem in der frischen Ätzflüssigkeit befindlichen Was-

ser beispielsweise nach Reaktionsgleichung (5) salpetrige Säure.

Die erfindungsgemäß vorbereitete frische Ätzflüssigkeit enthält somit bereits salpetrige Säure, ohne dass vor dem ersten Produktionseinsatz Silicium zur Aktivierung zugegeben werden muss. Diese bevorzugte Ausführungsform der Erfindung kann ohne besonderen logistischen Aufwand betrieben werden, da die zur Aktivierung frischer Ätzflüssigkeit benötigten Stickstoffoxide ohnehin beim Ätzen anfallen und auch beseitigt werden müssen. Auf diese Weise kann einerseits zumindest ein Teil der in der Produktion anfallenden Stickstoffoxide wiederverwendet werden, so dass sich der Entsorgungsaufwand verringert. Andererseits ist keine Beschaffung von Stickstoffoxiden, beispielsweise in Gasflaschen, notwendig.

Fig. 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung mit einer Verbindungsleitung, durch die Stickstoffoxide, die im ersten Behälter während der nasschemischen Behandlung entstehen, zum zweiten Behälter geleitet werden.

Nach dem Stand der Technik werden die beim Ätzen von Silicium mit der Ätzflüssigkeit 4 im Behälter 1 entstehenden Stickstoffoxide (NO_x) über eine Abgasleitung 3 abgeführt. Der zweite Behälter 2 dient als Vorratsbehälter für frische Ätzflüssigkeit 5. In der Regel wird die frische Ätzflüssigkeit in einem Kreislauf 6 mit Hilfe einer Pumpe 7 umgewälzt.

Gemäß der oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die beiden Behälter 1 und 2 durch eine Verbindungsleitung 8 verbunden, durch die zumindest ein Teil der beim Ätzen von Silicium mit der Ätzflüssigkeit 4 im Behälter 1 entstehenden Stickstoffoxide (NO_x) zum Behälter 2 geführt wird. Vorzugsweise werden die Stickstoffoxide mittels einer Pumpe, besonders bevorzugt einer Vakuumpumpe, aus dem Behälter 1 abgesaugt. Gegebenenfalls werden überschüssige Stickstoffoxide weiterhin durch die Abgasleitung 3 abgeführt.

Vorzugsweise werden die aus dem ersten Behälter 1 durch die Verbindungsleitung 8 abgeführten Stickstoffoxide nicht direkt in den Behälter 2 eingeleitet, sondern in den Kreislauf 6, der der Umwälzung der frischen Ätzflüssigkeit dient. Vorzugsweise werden die Stickstoffoxide von einer in den Kreislauf 6 integrierten Vakuumpumpe 9 angesaugt und in den Kreislauf 6 eingespeist. Besonders bevorzugt ist, dass die Vakuumpumpe 9 nach der Umwälzpumpe 7, d. h. stromabwärts von der Umwälzpumpe, angeordnet ist. Die Umwälzpumpe 7 saugt frische Ätzflüssigkeit 5 aus dem Behälter 2 an. Nach Passieren der Umwälzpumpe wird die Ätzflüssigkeit 5 mit Stickstoffoxiden angereichert und wieder in den Behälter 2 eingeleitet. Diese Anordnung stellt sicher, dass die Umwälzpumpe ausschließlich Flüssigkeit fördert, da die Stickstoffoxide erst stromabwärts eingeleitet werden. Die Vakuumpumpe 9 arbeitet beispielsweise nach dem Prinzip einer Wasserstrahlpumpe. Zusätzlich kann in die Verbindungsleitung 8 ein Ventil (nicht dargestellt) integriert sein, um den Gasstrom zu regeln.

Vorzugsweise ist auch Behälter 2 mit einer Abgasleitung ausgestattet (nicht dargestellt), über die überschüssiges Stickstoffoxid abgeführt wird, sodass der Druck im Behälter nicht ansteigt.

Mit dem durch die nasschemische Behandlung von Produktionsscheiben aus Silicium entstandenen und aus der aktuell eingesetzten Ätzflüssigkeit entweichenden Stickstoffoxiden wird gemäß der bevorzugten Ausführungsform die in einem anderen Behälter bereits vorbereitete frische Ätzflüssigkeit des folgenden Ansatzes durch Einleiten dieser Stickstoffoxide aktiviert. Jeder folgende Ansatz kann somit durch die aktuelle Produktion aktiviert werden, ohne dass ein zusätzlicher logistischer Aufwand nötig ist.

Die Erfindung kann im Rahmen aller Prozesse eingesetzt werden, bei denen Silicium mit Hilfe einer Salpetersäure, Flusssäure und Wasser enthaltenden Ätzflüssigkeit nasschemisch behandelt wird. Dabei kann es sich um polykristallines oder einkristall-

nes Silicium beliebiger Form und Oberflächenbeschaffenheit handeln. Bevorzugt ist jedoch die Anwendung bei der nasschemischen Behandlung einkristalliner Siliciumscheiben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur nasschemischen Behandlung von Silicium mit einer Ätzflüssigkeit, die Wasser, Salpetersäure und Flusssäure enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Ätzflüssigkeit vor ihrem ersten Einsatz zur nasschemischen Behandlung von Silicium durch Einleitung von Stickstoffoxid (NO_x) in die Ätzflüssigkeit aktiviert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Stickstoffoxid (NO_x) um Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2), Distickstofftetroxid (N_2O_4) oder Mischungen davon handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Einleitung des Stickstoffoxids (NO_x) bis zur Sättigung der Ätzflüssigkeit mit dem Stickstoffoxid erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Aktivierung eingesetzte Stickstoffoxid (NO_x) während einer nasschemischen Behandlung von Silicium mit einer Ätzflüssigkeit in einem ersten Behälter (1) erzeugt wird, wobei die Ätzflüssigkeit Wasser, Salpetersäure und Flusssäure enthält, und wobei das entstehende Stickstoffoxid (NO_x) aus dem ersten Behälter abgeführt und in einen zweiten Behälter (2) mit frischer Ätzflüssigkeit (5), ebenfalls enthaltend Wasser, Salpetersäure und Flusssäure, eingeleitet wird, um die frische Ätzflüssigkeit zu aktivieren.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die während der nasschemischen Behandlung entstehenden Stickstoffoxide (NO_x) mittels einer Pumpe (9) aus dem ersten Behälter (1) abgesaugt und in den zweiten Behälter (2) gepumpt werden.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die aus dem ersten Behälter (1) abgeführ-

ten Stickstoffoxide (NO_x) in einen Kreislauf (6) eingespeist werden, über den die frische Ätzflüssigkeit (5) mittels einer Pumpe (7) umgewälzt wird.

- 5 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich die nasschemische Behandlung auf einkristalline Siliciumscheiben bezieht.
8. Vorrichtung, umfassend
 - 10 a) einen ersten Behälter (1), in dem Silicium mit Hilfe einer Ätzflüssigkeit (4), die Wasser, Salpetersäure und Flusssäure enthält, nasschemisch behandelt wird,
 - b) einen zweiten Behälter (2), in dem frische Ätzflüssigkeit (5) bereitgehalten wird, und
 - 15 c) eine Verbindungsleitung (8) zwischen dem ersten und dem zweiten Behälter, durch die bei der nasschemischen Behandlung im ersten Behälter entstehende Stickstoffoxide (NO_x) zum zweiten Behälter geleitet werden.
- 20 9. Vorrichtung gemäß Anspruch 8, gekennzeichnet durch einen Kreislauf (6), über den die frische Ätzflüssigkeit (5) mittels einer Pumpe (7) umgewälzt wird, wobei die Verbindungsleitung (8) den ersten Behälter (1) und den Kreislauf (6) verbindet.
10. Vorrichtung gemäß Anspruch 9, gekennzeichnet durch eine Pumpe (9), die Stickstoffoxide (NO_x) aus dem ersten Behälter (1) absaugt und in den Kreislauf (6) einspeist.

Zusammenfassung

Verfahren und Vorrichtung zur nasschemischen Behandlung von Silicium

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur nasschemischen Behandlung von Silicium mit einer Ätzflüssigkeit, die Wasser, Salpetersäure und Flusssäure enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Ätzflüssigkeit vor ihrem ersten Einsatz zur nasschemischen Behandlung von Silicium durch Einleitung von Stickstoffoxid (NO_x) in die Ätzflüssigkeit aktiviert wird.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung, umfassend

15

a) einen ersten Behälter (1), in dem Silicium mit Hilfe einer Ätzflüssigkeit (4), die Wasser, Salpetersäure und Flusssäure enthält, nasschemisch behandelt wird,

b) einen zweiten Behälter (2), in dem frische Ätzflüssigkeit (5) bereitgehalten wird, und

20

c) eine Verbindungsleitung (8) zwischen dem ersten und dem zweiten Behälter, durch die bei der nasschemischen Behandlung im ersten Behälter entstehende Stickstoffoxide (NO_x) zum zweiten Behälter geleitet werden.

Fig. 1